

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-142606

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 2 B 1/11

G 0 2 B 1/10

A

C 2 3 C 14/08

C 2 3 C 14/08

N

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-312277

(22) 出願日 平成9年(1997)11月13日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 大谷 実

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 安藤 謙二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 鈴木 康之

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

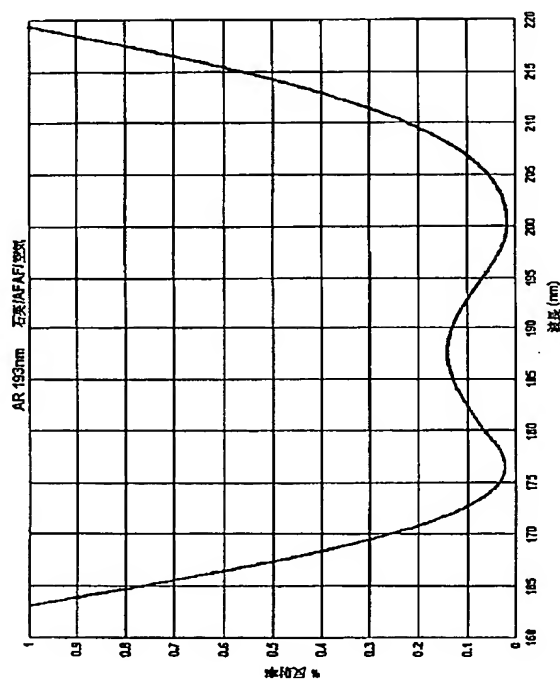
(74) 代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 紫外波長域で耐環境性能に優れ広帯域幅の反射防止膜を提供する。

【解決手段】 高屈折率膜として  $Al_2O_3$  を用い、低屈折率膜として  $AlF_3$  または  $MgF_2$  を用い、4 または 5 または 6 層構成である反射防止膜。膜の形成には真空蒸着法またはスパッタリング法または CVD 法を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 波長190nmから250nmの範囲に設計中心波長 $\lambda_0$ をもち、基板側から空気側へ順に屈折率 $n_h$ の高屈折率層と屈折率 $n_l$ の低屈折率層の交互多層膜であって、4層構造を有し、基板の屈折率を $n$ とした時、屈折率が、

$$1.35 \leq n_l \leq 1.45$$

$$1.60 \leq n_h \leq 1.85$$

$$n_l \leq n \leq n_h$$

を満たし、各層の光学的膜厚（屈折率 $\times$ 幾何学的膜厚）を基板側から数えて第1層から第4層まで順に $d_1$ 、 $d_2$ 、 $d_3$ 、 $d_4$ と表すとき、第1層と第3層が高屈折率層であり、第2層と第4層が低屈折率層であって、

$$0.38\lambda_0 \leq d_1 \leq 0.43\lambda_0$$

$$0.38\lambda_0 \leq d_2 \leq 0.43\lambda_0$$

$$0.20\lambda_0 \leq d_3 \leq 0.25\lambda_0$$

$$0.20\lambda_0 \leq d_4 \leq 0.25\lambda_0$$

を満たすことを特徴とする反射防止膜。

【請求項2】 波長190nmから250nmの範囲に設計中心波長 $\lambda_0$ をもち、基板側から空気側へ順に屈折率 $n_h$ の高屈折率層と屈折率 $n_l$ の低屈折率層の交互多層膜であって、5層構造を有し、基板の屈折率を $n$ とした時、屈折率が、

$$1.35 \leq n_l \leq 1.45$$

$$1.60 \leq n_h \leq 1.85$$

$$n_l \leq n \leq n_h$$

を満たし、各層の光学的膜厚（屈折率 $\times$ 幾何学的膜厚）を基板側から数えて第1層から第5層まで順に $d_1$ 、 $d_2$ 、 $d_3$ 、 $d_4$ 、 $d_5$ と表すとき、第1層と第3層と第5層が低屈折率層であり、第2層と第4層が高屈折率層であって、

$$0.42\lambda_0 \leq d_1 \leq 0.47\lambda_0$$

$$0.37\lambda_0 \leq d_2 \leq 0.42\lambda_0$$

$$0.37\lambda_0 \leq d_3 \leq 0.42\lambda_0$$

$$0.20\lambda_0 \leq d_4 \leq 0.25\lambda_0$$

$$0.20\lambda_0 \leq d_5 \leq 0.25\lambda_0$$

を満たすことを特徴とする反射防止膜。

【請求項3】 波長190nmから250nmの範囲に設計中心波長 $\lambda_0$ をもち、基板側から空気側へ順に屈折率 $n_h$ の高屈折率層と屈折率 $n_l$ の低屈折率層の交互多層膜であって、6層構造を有し、基板の屈折率を $n$ とした時、屈折率が、

$$1.35 \leq n_l \leq 1.45$$

$$1.60 \leq n_h \leq 1.85$$

$$n_l \leq n \leq n_h$$

を満たし、各層の光学的膜厚（屈折率 $\times$ 幾何学的膜厚）を基板側から数えて第1層から第6層まで順に $d_1$ 、 $d_2$ 、 $d_3$ 、 $d_4$ 、 $d_5$ 、 $d_6$ と表すとき、第1層と第3層と第5層が高屈折率層であり、第2層と第4層と第6層が低屈折率層であって、

$$0.40\lambda_0 \leq d_1 \leq 0.45\lambda_0$$

$$0.37\lambda_0 \leq d_2 \leq 0.42\lambda_0$$

$$0.45\lambda_0 \leq d_3 \leq 0.50\lambda_0$$

$$0.04\lambda_0 \leq d_4 \leq 0.09\lambda_0$$

$$0.28\lambda_0 \leq d_5 \leq 0.33\lambda_0$$

$$0.20\lambda_0 \leq d_6 \leq 0.25\lambda_0$$

を満たすことを特徴とする反射防止膜。

【請求項4】 前記高屈折率層が $Al_2O_3$ を主成分とする層であり、前記低屈折率層が $MgF_2$  または $AlF_3$ を主成分とする層である、請求項1ないし3のいずれか1項に記載の反射防止膜。

【請求項5】 前記 $Al_2O_3$ を主成分とする層と、前記 $MgF_2$  または $AlF_3$ を主成分とする層を真空蒸着法で成膜することにより請求項4に記載の構成の反射防止膜を得ることを特徴とする反射防止膜の製造方法。

【請求項6】 アルミニウムターゲットを用い、ガス種として $Al_2O_3$ を主成分とする層を成膜するときは酸素ガスを主成分とするガスを、 $AlF_3$ を主成分とする層を成膜するときは $Ar$ 、 $He$ 、 $Xe$ 等の不活性ガスと $NF_3$ 、 $CF_4$ 、 $F_2$ 等のフッ素系ガスとの混合ガスを切り替えて用い、スパッタリング法で前記 $Al_2O_3$ を主成分とする層と $AlF_3$ を主成分とする層を成膜することにより請求項4に記載の反射防止膜を得ることを特徴とする反射防止膜の製造方法。

【請求項7】 前記 $Al_2O_3$ を主成分とする層と、前記 $MgF_2$  または $AlF_3$ を主成分とする層をCVD法で成膜することにより請求項4に記載の構成の反射防止膜を得ることを特徴とする反射防止膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学素子の表面にコーティングされる反射防止膜に関し、特に波長250nm以下の紫外光に有効な反射防止膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来技術の紫外光用の反射防止膜としては、フッ化物膜を用いたものが特開昭61-77001号公報、特開平7-244205号公報および特開平7-244217号公報に記載されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】特開平7-244205号公報、特開平7-244217号公報には、フッ化物膜としてフッ化物の高屈折率膜（ $NdF_3$ 、 $LaF_3$ 等）が開示されているが、これらが酸化物膜（ $Al_2O_3$ 膜）に比べると耐環境性（高温、高温環境の特性安定性能）が劣るという問題があり、そのため、ステッパの屈折型投影光学系のように多数枚のレンズを用いる光学系の場合、経時変化により1面の反射防止特性が微小変化しても投影系全体では大きな特性シフトになってしまうという問題があった。

【0004】本発明の目的は、紫外波長域で、耐環境性

能(経時的光学特性安定性能)に優れ広帯域幅の反射防止膜及びその製造方法を提供することである。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、紫外波長域で利用可能な高屈折率膜材料の中で最も緻密な膜が製造可能であり、反射防止膜の耐環境性能(光学特性の経時的安定性)を向上させるためには高屈折率膜として $Al_2O_3$ 膜を用いることにより特性の安定化が著しく向上することを見出した。

【0006】また、 $Al_2O_3$ と交互積層する低屈折率膜としては同一 $Al$ 金属を含む $AlF_3$ 膜が好ましく界面のロスが小さいことが明らかとなった。また、 $AlF_3$ の代わりとして $MgF_2$ でも可能である。

【0007】膜形成方法は、真空蒸着法でもよい結果が得られたが、スパッタ法により緻密な膜形成が可能となり耐環境性能は向上した。また、CVD法によってレンズ等の曲面に均一に膜製造することも可能である。

【0008】反射防止帯域幅を広げ、かつ製造誤差による膜厚誤差を考慮すると、前記目的を達成するための本発明の反射防止膜の膜構成は、波長 $190\text{nm}$ から $250\text{nm}$ の範囲に設計中心波長 $\lambda_0$ をもち、基板側から空気側へ順に屈折率 $n_h$ の高屈折率層と屈折率 $n_l$ の低屈折率層の交互多層膜であって、4層構造を有し、基板の屈折率を $n$ とした時、屈折率が、

$$1.35 \leq n_l \leq 1.45$$

$$1.60 \leq n_h \leq 1.85$$

$$n_l \leq n \leq n_h$$

を満たし、各層の光学的膜厚(屈折率 $\times$ 幾何学的膜厚)を基板側から数えて第1層から第4層まで順に $d_1$ 、 $d_2$ 、 $d_3$ 、 $d_4$ と表すとき、第1層と第3層が高屈折率層であり、第2層と第4層が低屈折率層であって、

$$0.38\lambda_0 \leq d_1 \leq 0.43\lambda_0$$

$$0.38\lambda_0 \leq d_2 \leq 0.43\lambda_0$$

$$0.20\lambda_0 \leq d_3 \leq 0.25\lambda_0$$

$$0.20\lambda_0 \leq d_4 \leq 0.25\lambda_0$$

を満たす膜構成であるか；波長 $190\text{nm}$ から $250\text{nm}$ の範囲に設計中心波長 $\lambda_0$ をもち、基板側から空気側へ順に屈折率 $n_h$ の高屈折率層と屈折率 $n_l$ の低屈折率層の交互多層膜であって、5層構造を有し、基板の屈折率を $n$ とした時、屈折率が、

$$1.35 \leq n_l \leq 1.45$$

$$1.60 \leq n_h \leq 1.85$$

$$n_l \leq n \leq n_h$$

を満たし、各層の光学的膜厚(屈折率 $\times$ 幾何学的膜厚)を基板側から数えて第1層から第5層まで順に $d_1$ 、 $d_2$ 、 $d_3$ 、 $d_4$ 、 $d_5$ と表すとき、第1層と第3層と第5層が低屈折率層であり、第2層と第4層が高屈折率層であって、

$$0.42\lambda_0 \leq d_1 \leq 0.47\lambda_0$$

$$0.37\lambda_0 \leq d_2 \leq 0.42\lambda_0$$

$$0.37\lambda_0 \leq d_3 \leq 0.42\lambda_0$$

$$0.20\lambda_0 \leq d_4 \leq 0.25\lambda_0$$

$$0.20\lambda_0 \leq d_5 \leq 0.25\lambda_0$$

を満たす膜構成であるか；あるいは波長 $190\text{nm}$ から $250\text{nm}$ の範囲に設計中心波長 $\lambda_0$ をもち、基板側から空気側へ順に屈折率 $n_h$ の高屈折率層と屈折率 $n_l$ の低屈折率層の交互多層膜であって、6層構造を有し、基板の屈折率を $n$ とした時、屈折率が、

$$1.35 \leq n_l \leq 1.45$$

$$1.60 \leq n_h \leq 1.85$$

$$n_l \leq n \leq n_h$$

を満たし、各層の光学的膜厚(屈折率 $\times$ 幾何学的膜厚)を基板側から数えて第1層から第6層まで順に $d_1$ 、 $d_2$ 、 $d_3$ 、 $d_4$ 、 $d_5$ 、 $d_6$ と表すとき、第1層と第3層と第5層が高屈折率層であり、第2層と第4層と第6層が低屈折率層であって、

$$0.40\lambda_0 \leq d_1 \leq 0.45\lambda_0$$

$$0.37\lambda_0 \leq d_2 \leq 0.42\lambda_0$$

$$0.45\lambda_0 \leq d_3 \leq 0.50\lambda_0$$

$$0.04\lambda_0 \leq d_4 \leq 0.09\lambda_0$$

$$0.28\lambda_0 \leq d_5 \leq 0.33\lambda_0$$

$$0.20\lambda_0 \leq d_6 \leq 0.25\lambda_0$$

を満たす膜構成だとよい。高屈折率膜は先にも述べたが $Al_2O_3$ であり、低屈折率膜は $AlF_3$ が良く、 $MgF_2$ でも可能である。

【0009】本発明により以下の作用が得られる。

(1) 高屈折率膜として $Al_2O_3$ 、低屈折率膜として $AlF_3$ または $MgF_2$ を用い、上記の膜構成にすることにより、紫外光域での広帯域幅の反射防止膜を提供することができた。

(2) 高屈折率膜として $Al_2O_3$ を用いることにより、耐環境性の優れた紫外波長域の反射防止膜を提供することができた。

#### 【0010】

【発明の実施の形態及び実施例】以下、本発明の実施の形態を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、適宜本発明の範囲内で変更できるものである。

#### 【0011】実施例1

高屈折率膜 $Al_2O_3$ と低屈折率膜 $AlF_3$ または $MgF_2$ を用い、設計中心波長 $\lambda_0 = 193\text{nm}$ の紫外光に対する4層反射防止膜構成を表1に示した。合成石英基板を用い、表1の膜厚で反射防止膜を製作した。製作した反射特性を測定した結果を、図1に示す。反射率0.2%以下の波長帯域幅が約 $40\text{nm}$ と広いことが確認された。

#### 【0012】

#### 【表1】

表1

	材料	光学的膜厚
入射媒質	空気	
第4層	AlF <sub>3</sub> またはMgF <sub>2</sub>	0.22922λ <sub>0</sub>
第3層	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22353λ <sub>0</sub>
第2層	AlF <sub>3</sub> またはMgF <sub>2</sub>	0.41996λ <sub>0</sub>
第1層	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.41223λ <sub>0</sub>
出射媒質	合成石英	

## 【0013】実施例2

設計中心波長λ<sub>0</sub> = 193 nmの紫外光に対する5層構成の反射防止膜構成を、表2に示した。蛍石基板を用い、表2の膜厚で反射防止膜を製作した。製作した反射防止膜の反射特性を測定した結果を、図2に示す。波長

200 nm以下の真空紫外波長域でも、反射率0.2%以下の波長帯域幅が44 nmと広い膜構成が可能であることが確認された。

【0014】

【表2】

表2

	材料	光学的膜厚
入射媒質	空気	
第5層	AlF <sub>3</sub> またはMgF <sub>2</sub>	0.22515λ <sub>0</sub>
第4層	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22707λ <sub>0</sub>
第3層	AlF <sub>3</sub> またはMgF <sub>2</sub>	0.39863λ <sub>0</sub>
第2層	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.39159λ <sub>0</sub>
第1層	AlF <sub>3</sub> またはMgF <sub>2</sub>	0.44195λ <sub>0</sub>
出射媒質	蛍石	

## 【0015】実施例3

設計中心波長λ<sub>0</sub> = 193 nmの紫外光に対する6層構成の反射防止膜構成を、表3に示した。蛍石基板を用い、表3の膜厚で反射防止膜を製作し、その反射特性を測定した。図3に反射率光学特性測定結果を示す。波長

200 nm以下の真空紫外波長域でも、反射率0.2%以下の波長帯域幅が46 nmと広い膜構成が可能であることが確認された。

【0016】

【表3】表3

	材料	光学的膜厚
入射媒質	空気	
第6層	AlF <sub>3</sub> またはMgF <sub>2</sub>	0.23101λ <sub>0</sub>
第5層	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30711λ <sub>0</sub>
第4層	AlF <sub>3</sub> またはMgF <sub>2</sub>	0.06564λ <sub>0</sub>
第3層	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.49072λ <sub>0</sub>
第2層	AlF <sub>3</sub> またはMgF <sub>2</sub>	0.39775λ <sub>0</sub>
第1層	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.42817λ <sub>0</sub>
出射媒質	蛍石	

## 【0017】実施例4

高屈折率膜Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と低屈折率膜AlF<sub>3</sub>またはMgF<sub>2</sub>を用い、設計中心波長λ<sub>0</sub>=248nmの紫外光に対する4層反射防止膜構成を表4に示した。合成石英基板を用い、表4の膜厚で反射防止膜を製作し、その反射

特性を測定した。図4に反射率光学特性測定結果を示す。反射率0.5%以下の波長帯域幅が約70nmと広いことが確認された。

【0018】

【表4】

表4

	材料	光学的膜厚
入射媒質	空気	
第4層	AlF <sub>3</sub> またはMgF <sub>2</sub>	0.22449λ <sub>0</sub>
第3層	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22232λ <sub>0</sub>
第2層	AlF <sub>3</sub> またはMgF <sub>2</sub>	0.41101λ <sub>0</sub>
第1層	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.41048λ <sub>0</sub>
出射媒質	合成石英	

## 【0019】実施例5

設計中心波長λ<sub>0</sub>=248nmの紫外光に対する5層構成の反射防止膜構成を、表5に示した。合成石英基板を用い、表5の膜厚で反射防止膜を製作し、その反射特性を測定した。図5に反射率光学特性測定結果を示す。波

長200nmから300nmの紫外波長域でも、反射率0.5%以下の波長帯域幅が80nmと広い膜構成が可能であることが確認された。

【0020】

【表5】

表5

	材料	光学的膜厚
入射媒質	空気	
第6層	$\text{AlF}_3$ または $\text{MgF}_2$	$0.22401\lambda_0$
第4層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.22444\lambda_0$
第3層	$\text{AlF}_3$ または $\text{MgF}_2$	$0.38959\lambda_0$
第2層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.39518\lambda_0$
第1層	$\text{AlF}_3$ または $\text{MgF}_2$	$0.45239\lambda_0$
出射媒質	合成石英	

## 【0021】実施例6

設計中心波長 $\lambda_0 = 248\text{nm}$ の紫外光に対する6層構成の反射防止膜構成を、表6に示した。合成石英基板を用い、表6の膜厚で反射防止膜を製作し、その反射特性を測定した。図6に反射率光学特性測定結果を示す。波

長 $200\text{nm}$ から $300\text{nm}$ の紫外波長域でも、反射率 $0.2\%$ 以下の波長帯域幅が $80\text{nm}$ と広い膜構成が可能であることが確認された。

## 【0022】

## 【表6】

表6

	材料	光学的膜厚
入射媒質	空気	
第6層	$\text{AlF}_3$ または $\text{MgF}_2$	$0.23036\lambda_0$
第5層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.30467\lambda_0$
第4層	$\text{AlF}_3$ または $\text{MgF}_2$	$0.06419\lambda_0$
第3層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.47623\lambda_0$
第2層	$\text{AlF}_3$ または $\text{MgF}_2$	$0.40485\lambda_0$
第1層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.43151\lambda_0$
出射媒質	合成石英	

## 【0023】実施例7

実施例1から6の反射防止膜は、真空蒸着法およびスパッタリング法で製作した。

【0024】真空蒸着は、真空度を $10^{-5}\text{Pa}$ 以下まで排気後、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は酸素ガスを約 $20\text{SCCM}$ 導入し電子銃で蒸着し、 $\text{AlF}_3$ と $\text{MgF}_2$ は高真空状態で抵抗加熱で蒸着した。基板温度は $200^\circ\text{C}$ 以上加熱した。

【0025】スパッタリングは $99.999\%$ のアルミニウムターゲットを用い、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を成膜する時は酸素ガスを主成分とするプロセスガスを用い、 $\text{AlF}_3$ を成膜する時は $\text{Xe}$ ガスおよび $\text{NF}_3$ 混合ガスを用いた。 $\text{AlF}_3$ 成膜時は $\text{Ar}$ 、 $\text{He}$ 等の他の不活性ガスおよび不活性ガス希釈の $\text{F}_2$ ガスや $\text{CF}_4$ 等のフッ素系ガスでも可能である。

【0026】したがって、1種類のターゲットでガスのみを切り替え反射防止膜製作が可能である。

#### 【0027】比較実験例

表1-6の反射防止膜(A群)と $Al_2O_3$ の代わりに $LaF_3$ や $NdF_3$ を用いたフッ化物膜のみを用いた反射防止膜(B群)の耐環境性を比較するため、60℃-相対湿度90%の環境下に1000時間放置し、外観、密着性の比較を行った。

【0028】60℃-相対湿度90%の環境下に1000時間放置した結果は、B群反射防止膜はすべて、外観に曇りや剥がれが見られ、テープ試験の密着性にもA群に比べ劣っていることが確認された。

【0029】

【発明の効果】フッ化物膜のみで構成される紫外用反射防止膜より耐環境性の優れた $Al_2O_3$ 膜を用いた紫外用反射防止膜を提供することができた。また、膜構成を最適化することにより4、5、6層構造で広帯域幅の紫外用反射防止膜およびその製造方法を提供することができた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の反射防止膜の反射率特性図である。

【図2】実施例2の反射防止膜の反射率特性図である。

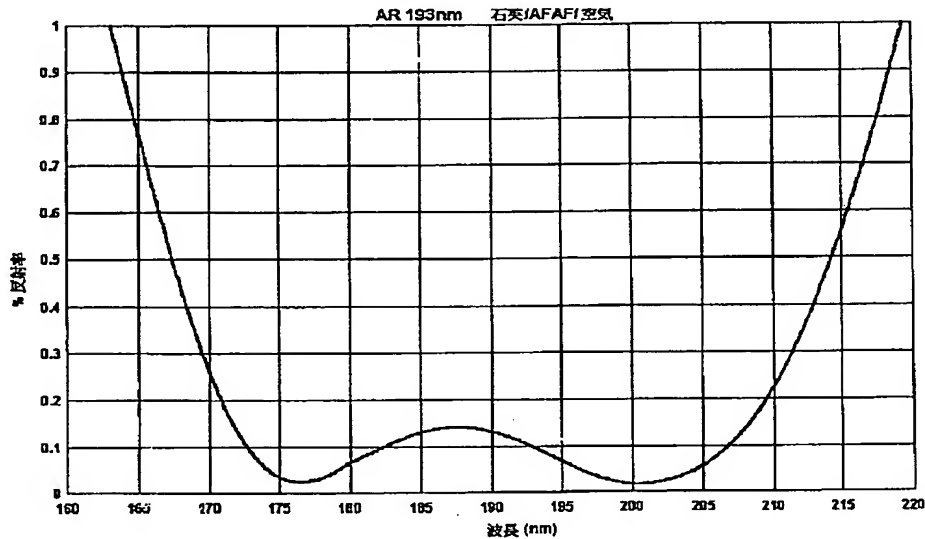
【図3】実施例3の反射防止膜の反射率特性図である。

【図4】実施例4の反射防止膜の反射率特性図である。

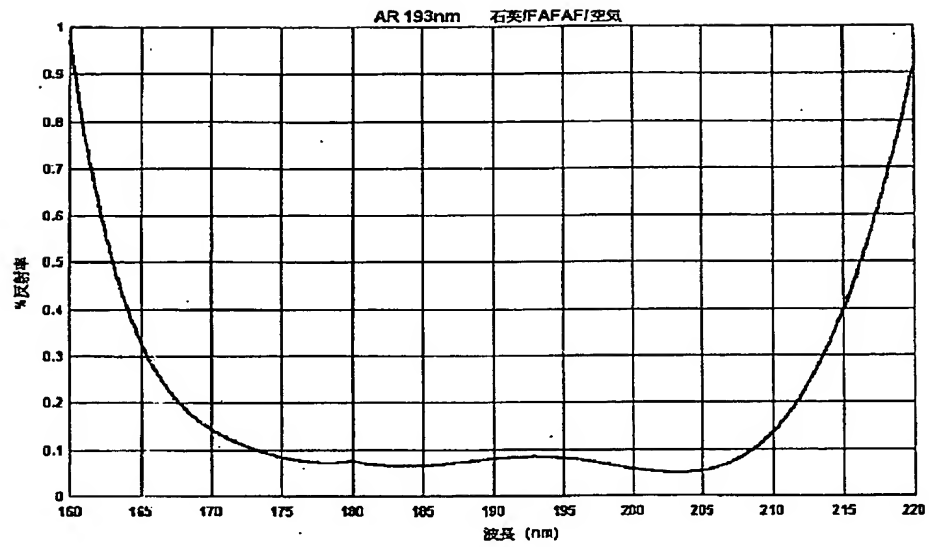
【図5】実施例5の反射防止膜の反射率特性図である。

【図6】実施例6の反射防止膜の反射率特性図である。

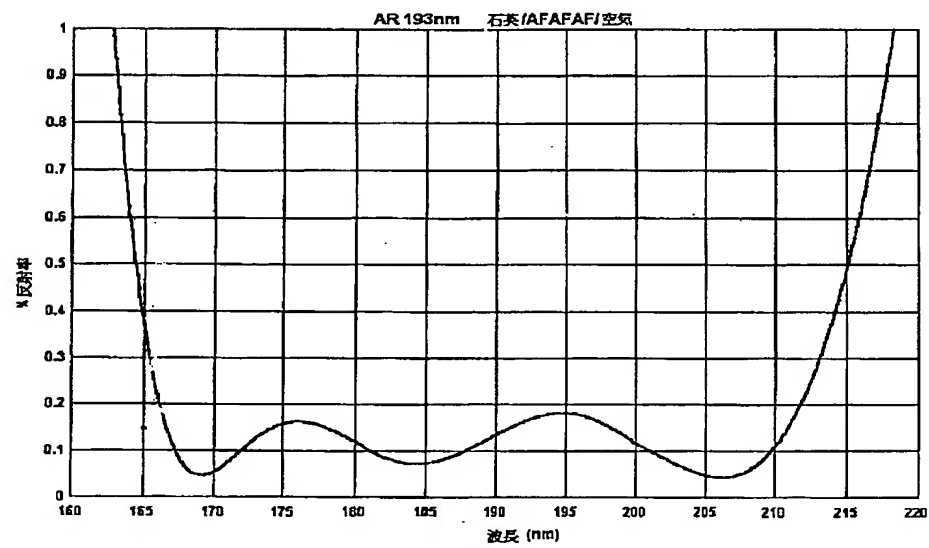
【図1】



【図2】

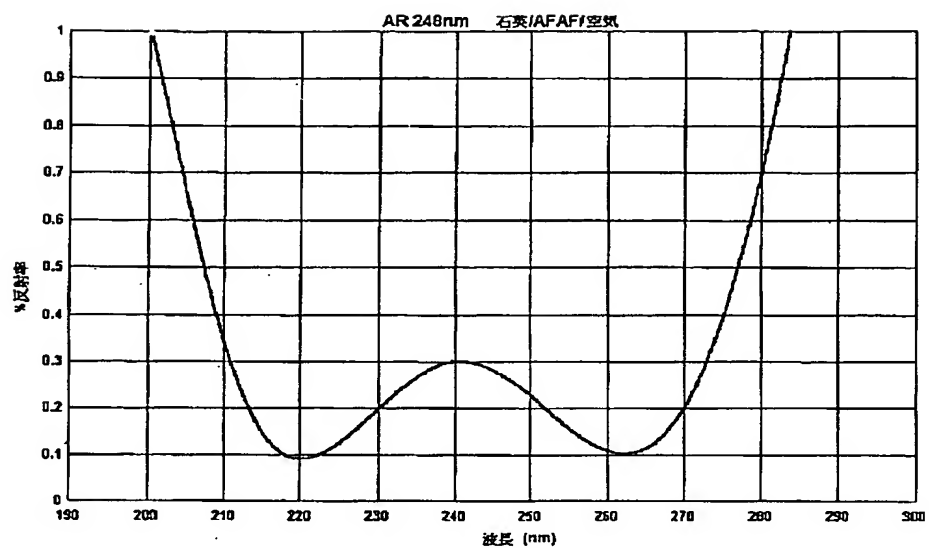


【図3】

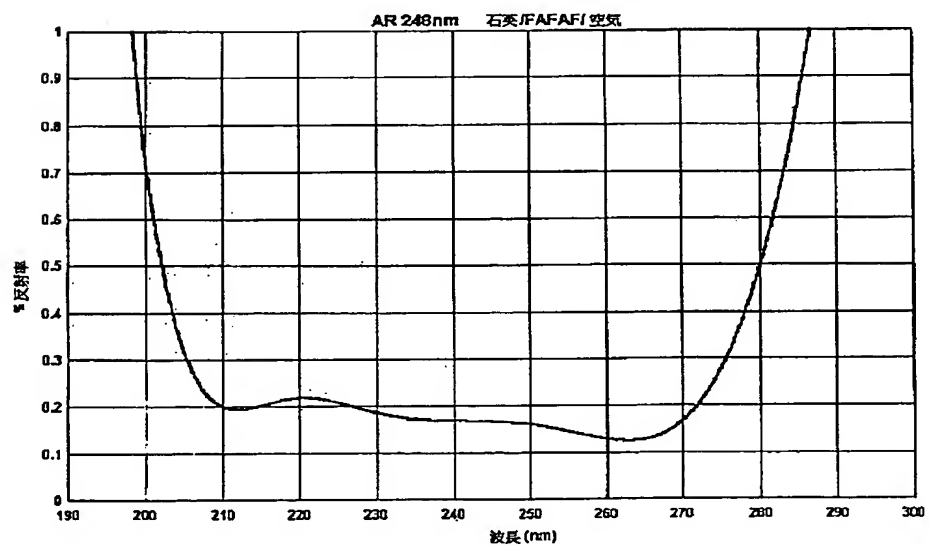




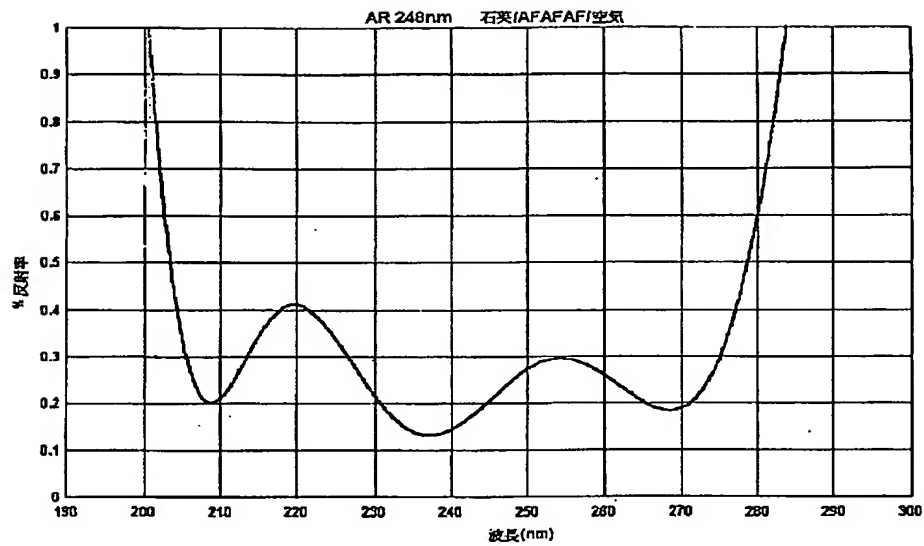
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 枇榔 竜二  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 金沢 秀宏  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内